

明 細 書

不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用触媒およびその製造方法
ならびに不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコール(TBAと表すことがある)、メチル第三級ブチルエーテル(MTBEと表すことがある)を分子状酸素を用いて気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒の製造方法、および、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる触媒やその製造方法については数多くの提案がなされている。

[0003] このような触媒の多くは、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む組成を有しており、工業的にはこのような組成の成形触媒が使用される。これらはその成形方法により押出成形触媒や担持成形触媒等に分類される。通常、押出成形触媒は触媒成分を含む粒子を混練りし、押出成形する工程を経て製造される。

[0004] 特許文献1には、触媒を押出成形する際にある種のセルロース誘導体を添加する方法が開示されている。さらに、特許文献1に開示された発明においては、2%水溶液、20℃における粘度が1,000〜10,000cpsの範囲にあるものを用い、粘度が10,000cpsを超える場合、押出成形の成形性が悪く、成型性向上の効果がほとんどないことが開示されている。

[0005] また、特許文献2にはヒドロキシプロピルメチルセルロースとカードランの2種類の有機バインダーを使用する押出成形触媒の製造方法が開示されており、成形助剤として用いることのできるセルロース誘導体として、2%水溶液、20℃における粘度が10

00ー10000mPa・sの範囲のものが、成形性がよいため好ましいことが開示されている。

- [0006] しかしながら、これら公知の方法で得られる触媒は、触媒活性、目的生成物選択性などの点で工業触媒としては必ずしも十分ではなく、一般に工業的見地からさらなる改良が望まれている。

特許文献1:特開平7-16464号公報

特許文献2:特開2002-282695号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、触媒活性と、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性とに優れた不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒、この触媒の製造方法、および、この触媒を用いた、高活性、高選択の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため、押出成形時に加える有機バインダーの粘度や添加方法、添加量等について鋭意検討を行い、驚くべきことに、互いに粘度の異なる特定の2種以上の有機バインダーを使用することで、触媒活性、選択性に優れた触媒が製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0009] すなわち、本発明は、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを分子状酸素により気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒の製造方法であって、

触媒成分を含む粒子と、有機バインダーと、液体を混練りする工程と、
得られた混練り品を押出成形する工程を含み、

前記有機バインダーが、少なくとも、粘度(20℃における1%水溶液または分散液の粘度)が5,000mPa・s以上25,000mPa・s以下の高粘度有機バインダーおよび粘度(20℃における1%水溶液または分散液の粘度)が10mPa・s以上5,000mPa・s未満の低粘度有機バインダーを含む有機バインダーであること、を特徴とする触媒

の製造方法である。

[0010] また、本発明は、上記本発明の触媒の製造方法で製造した、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒である。

[0011] また、本発明は、上記本発明の触媒を用いた、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを分子状酸素により気相接触酸化する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒は、触媒活性、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸選択性に優れており、この触媒を用いることで、収率よく不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明の触媒は、プロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを反応原料とし、この反応原料を分子状酸素により気相接触酸化して不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造するために用いられるものである。反応原料は一種を用いても、これら二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0014] ここで、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸とは、具体的には、反応原料がプロピレンの場合にはアクロレインおよびアクリル酸を指し、それ以外の反応原料の場合にはメタクロレインおよびメタクリル酸を指す。

[0015] 本発明の触媒は、触媒成分として少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒である。触媒成分としては、他に、ケイ素、コバルト、ニッケル、クロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタル、亜鉛、リン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモン、チタン、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム等を含んでもよい。

[0016] このような少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む押出成形触媒は、一般に(1)触媒成分を含む粒子を製造する工程、(2)得られた触媒成分を含む粒子等を混練りする工程、(3)得られた混練り品を押出成形する工程、(4)乾燥および／または熱処理する工程を経て製造される。

[0017] 本発明において、(1)の工程は特に限定されず従来公知の種々の方法が適用でき

る。通常、少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む水性スラリーを乾燥し、必要に応じてさらに粉砕して粒子状にする。

- [0018] 少なくともモリブデン、ビスマス、鉄を含む水性スラリーを製造する方法は特に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、従来からよく知られている沈殿法、酸化物混合法等の種々の方法を用いることができる。
- [0019] 水性スラリーに溶解する触媒成分の原料としては、各元素の酸化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、アンモニウム塩、ハロゲン化物等を使用することができる。例えば、モリブデン原料としてはパラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が挙げられる。触媒成分の原料は各元素に対して1種を用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0020] 水性スラリーを乾燥して粒子状にする方法は特に限定されず、例えば、スプレー乾燥機を用いて乾燥する方法、スラードライヤーを用いて乾燥する方法、ドラムドライヤーを用いて乾燥する方法、蒸発乾固して塊状の乾燥物を粉砕する方法等が適用できる。これらの中では、乾燥と同時に粒子が得られること、得られる粒子の形状が整った球形であることから、スプレー乾燥機を用いて乾燥球状粒子を得ることが好ましい。乾燥条件は乾燥方法により異なるが、スプレー乾燥機を用いる場合、入口温度は通常100～500℃、出口温度は通常100℃以上で好ましくは105～200℃である。
- [0021] このようにして得られた乾燥粒子は、触媒原料等に由来する硝酸等の塩を含んでいることがあり、これらの塩を粒子の成形後に焼成により分解すると成形品の強度が低下する恐れがある。このため、粒子は乾燥するだけでなく、この時点で焼成して焼成粒子としておくことが好ましい。焼成条件は特に限定されず、公知の焼成条件を適用することができる。通常、焼成は、酸素、空気、窒素、窒素酸化物等の存在下、200～600℃の温度範囲で行われ、焼成時間は目的とする触媒によって適宜選択される。
- [0022] 触媒成分を含む粒子の平均粒子直径が大きくなると、成形後の粒子間に大きな空隙、すなわち大きな細孔が形成されて選択率が向上する傾向があり、一方、小さくなると単位体積当たりの粒子同士の接触点が増加するので得られる触媒成形体の機

械的強度が向上する傾向がある。これらを考慮すると、平均粒子直径は10ー150 μ mの範囲が好ましく、20ー100 μ mの範囲がさらに好ましい。

[0023] 次に(2)の工程では、(1)の工程で得られた粒子、液体および有機バインダーを混合したものを混練りする。混練りに使用する装置は特に限定されず、例えば、双腕型の攪拌羽根を使用するバッチ式の混練り機、軸回転往復式やセルフクリーニング型等の連続式の混練り機等が使用できるが、混練り品の状態を確認しながら混練りを行うことができる点で、バッチ式が好ましい。また、混練りの終点は、通常目視または手触りによって判断することができる。前記粒子、液体および有機バインダーの混合方法は特に限定されない。具体的には、粒子と有機バインダーを乾式混合したものと液体とを混合する方法、液体に有機バインダーを溶解または分散させたものと粒子とを混合する方法等が例示できるが、なかでも粒子と有機バインダーを乾式混合したものと液体を混合する方法が好ましい。

[0024] (2)の工程で用いる液体としては、水やアルコールが好ましく、このようなアルコールとしては、例えばエチルアルコール、メチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコールが挙げられる。これらの中では経済性と取り扱い性の点から、水が特に好ましい。これらの液体は1種を用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 液体の使用量は、粒子の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、通常は(1)の工程で得られた乾燥粒子または焼成粒子100質量部に対して10ー60質量部であり、好ましくは20ー50質量部である。

[0026] (2)の工程では、粘度の異なる、少なくとも2種類の有機バインダーを含有する有機バインダーを使用する。本発明においては、有機バインダーに含まれる最も高い粘度を有する有機バインダーを高粘度有機バインダー、最も低い粘度を有する有機バインダーを低粘度有機バインダーと表す。なお、本発明において高粘度有機バインダーまたは低粘度有機バインダーの粘度は、1質量%の濃度を有する各々の有機バインダーの溶液または分散液において、20℃の温度で測定された粘度をいい、例えば、B型粘度計等の粘度計を用いて測定することができる。バインダーの粘度は可能な限り溶液で測定するものとし、分散液での測定は前記の濃度および温度条件でバ

インダーが溶解しない場合に限る。その際、分散液の粘度は液相部が飽和溶液の状態で測定する。また、高分子化合物の有機バインダーの場合は、同じ名称であっても分子量の違い等により粘度が異なることがある。

- [0027] 本発明において使用する高粘度有機バインダーは、5,000mPa・s以上25,000mPa・s以下の粘度を有する。高粘度有機バインダーは、好ましくは10,000mPa・s以上20,000mPa・s以下の粘度を有するものである。また、本発明において使用する低粘度有機バインダーは、10mPa・s以上5,000mPa・s未満の粘度を有する。低粘度有機バインダーは、好ましくは10mPa・s以上500mPa・s以下、より好ましくは20mPa・s以上350mPa・s以下の粘度を有するものである。
- [0028] 粘度が5,000mPa・s以上25,000mPa・s以下の高粘度有機バインダーと粘度が10mPa・s以上5,000mPa・s未満の低粘度有機バインダーとを混合して使用すると触媒の活性、選択性が向上する。
- [0029] 従来、成形性が悪く、本発明のような触媒系には用いられることの無かったこれら高粘度有機バインダーを低粘度有機バインダーと混合して使用することで成形性や活性、選択性等の触媒性能が向上する理由は明らかではないが、成形性が向上するのは、高粘度の混練り品の中に、低粘度の混練り品が少量でも均一に存在することで部分的に成形圧力が低下し、成形性が向上するものと推察されている。また、触媒性能の向上については、高粘度部分と低粘度部分の成形後の乾燥時の収縮挙動が若干異なるために、乾燥時に反応に好ましい細孔が形成され、活性、選択性が向上するものと推察されている。
- [0030] また、高粘度有機バインダーを用いると、少量の有機バインダーを用いた場合においても高強度のものが得られ、有機バインダーの使用量を減らすことができ、これにより乾燥後のバインダー除去のための熱処理も簡便になる。これにより熱処理の際に触媒が還元され触媒性能が低下するという問題も大幅に改善される。
- [0031] 有機バインダーの種類は特に限定されない。例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、

エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の水溶性または水分散性を有する合成高分子化合物、カードラン、ラミナラン、パラミロン、カロース、パキマン、スクレログルカン等の β -1, 3-グルカンなどを挙げることができる。

[0032] 高粘度有機バインダーの種類はメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロースが特に好ましい。高粘度有機バインダーの有機バインダー全体に対する割合は95〜50質量%が好ましく、85〜65質量%が更に好ましい。高粘度有機バインダーの使用量を95〜50質量%とすると、成形体強度が大きくなり好ましい。

[0033] 低粘度有機バインダーの種類はメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、カードラン、パラミロンが特に好ましい。低粘度有機バインダーの有機バインダー全体に対する割合は5〜50質量%が好ましく、10〜35質量%が更に好ましい。低粘度有機バインダーの使用量を5〜50質量%とすると、成形性がより良好となり好ましい。

[0034] また、本発明において成形性は、混練りの際に加える液体の温度や添加速度の影響を受けることがわかった。液温は20℃以下が好ましく、10℃以下がより好ましい。また、液体の添加速度は触媒成分を含む粒子1質量部に対して0.3質量部/min.以下が好ましく、0.2質量部/min.以下がより好ましい。

[0035] 有機バインダーは、未精製のまま用いてもよく、精製して用いてもよいが、不純物としての金属や、強熱残分は、触媒性能を低下させることがあるため、より少ない方が好ましい。

[0036] 有機バインダーの使用量は、粒子の種類や大きさ、液体の種類等により適宜選択されるが、通常は(1)の工程で得られた粒子100質量部に対して0.05〜15質量部であり、好ましくは0.1〜10質量部である。有機バインダーの添加量が多くなるほど、成形性が向上する傾向があり、少なくなるほど、成形後の熱処理等の後処理が簡単になる傾向がある。

[0037] また、本発明においては、従来公知のシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、シリコンカーバイド、チタニア、マグネシア、グラファイトやケイソウ土などの無機化合物、ガラス

繊維、セラミックボールやステンレス鋼、セラミックファイバーや炭素繊維などの無機ファイバーなどの不活性担体を添加することができる。添加は、(2)の工程、混練りする際に行えばよい。

- [0038] 次に、(3)の工程では、(2)の工程で得られた混練り品を押出成形する。触媒成分を含む粒子、有機バインダーおよび液体を混練後、押出成形する際には、例えばオーガー式押出成形機、ピストン式押出成形機などを用いることができる。
- [0039] 押出成形による成形体の形状としては特に限定はなく、例えばリング状、円柱状、星形状などの任意の形状に成形することができる。
- [0040] 次に、(4)の工程では、(3)の工程で得られた触媒成形体を乾燥、焼成して触媒(製品)を得る。
- [0041] 乾燥方法は特に限定されず、例えば一般的に知られている熱風乾燥、湿度乾燥、遠赤外線乾燥またはマイクロ波乾燥などの方法を任意に用いることができる。乾燥条件は、目的とする含水率とすることができれば適宜選択することができる。
- [0042] 乾燥成形品は通常焼成するが、(1)の工程で粒子を焼成している場合は省略することも可能である。焼成条件については特に限定はなく、公知の焼成条件を適用することができる。通常は200～600℃の温度範囲で行われる。
- [0043] 本発明の方法で製造される少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒は、下記一般式(I)で表される組成を有することが好ましい。
- [0044]
$$\text{Mo}_a \text{Bi}_b \text{Fe}_c \text{M}_d \text{X}_e \text{Y}_f \text{Z}_g \text{Si}_h \text{O}_i \quad (\text{I})$$

 (式中、Mo、Bi、Fe、SiおよびOはそれぞれモリブデン、ビスマス、鉄、ケイ素および酸素を示し、Mはコバルトおよびニッケルからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Xはクロム、鉛、マンガン、カルシウム、マグネシウム、ニオブ、銀、バリウム、スズ、タンタルおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Yはリン、ホウ素、硫黄、セレン、テルル、セリウム、タングステン、アンチモンおよびチタンからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示し、Zはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムよりなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を示す。また、a、b、c、d、e、f、g、hおよびiは各元素の原子比を表し、a=12の時b=0.01～3、c=0.01～5、d=1～12、e=0～8、f=0～5、g=0.001～2、h=0～20であり、

iは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子比である。)

- [0045] 本発明の不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法では、本発明の方法で製造した触媒の存在下に、反応原料であるプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEを分子状酸素により気相接触酸化する。反応は、通常、固定床で行う。また触媒は1層でもよいし2層以上でもよい。
- [0046] 原料ガス中の反応原料であるプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEの濃度は、広い範囲で変えることができる。通常、原料ガス中の反応原料の濃度は、1〜20容量%とするのが好ましい。
- [0047] 分子状酸素源としては空気をを用いることが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気等も用いる。原料ガス中の反応原料と酸素のモル比(容量比)は1:0.5〜1:3の範囲が好ましい。
- [0048] 原料ガスは反応原料と分子状酸素以外に水を含んでいることが好ましい。原料ガス中の水の濃度は、1〜45容量%が好ましい。水は、また、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスで希釈して用いることが好ましい。
- [0049] 反応圧力は常圧(大気圧)から数100kPaまでが好ましい。反応温度は通常200〜450℃の範囲で選ぶことができるが、特に250〜400℃の範囲が好ましい。接触時間は1.5〜15秒が好ましい。

実施例

- [0050] 以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。
- [0051] 実施例および比較例中の「部」は質量部であり、混練りにはバッチ式の双腕型の攪拌羽根を備えた混練り機を使用した。また、原料ガスおよび反応ガスは、ガスクロマトグラフィーにより分析した。触媒組成は触媒原料の仕込み量から求めた。
- [0052] 実施例および比較例のプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEの反応率(以下、反応率という)、生成する不飽和アルデヒドまたは不飽和カルボン酸の選択率は次式により算出した。
- [0053] $\text{反応率}(\%) = A/B \times 100$
 $\text{不飽和アルデヒドの選択率}(\%) = C/A \times 100$
 $\text{不飽和カルボン酸の選択率}(\%) = D/A \times 100$

ここで、Aは、反応したプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEのモル数、Bは、供給したプロピレン、イソブチレン、TBAまたはMTBEのモル数、Cは、生成した不飽和アルデヒドのモル数、Dは、生成した不飽和カルボン酸のモル数である。

[0054] また、有機バインダーの粘度は、20℃の、有機バインダーの1%水溶液または分散液を用いて、B型粘度計により測定した。有機バインダーの水溶液または分散液は、ダマにならないよう、熱水法等を用いて調製した。

[0055] (実施例1)

純水1000部にパラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸カリウム1.4部、三酸化アンチモン27.5部および三酸化ビスマス49.5部を加え加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に硝酸第二鉄114.4部、硝酸コバルト281.6部および硝酸亜鉛42.1部を順次加え溶解した(B液)。A液にB液を加えて水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60 μ mの乾燥球状粒子とした。この乾燥球状粒子を300℃で1時間焼成を行い、触媒焼成物とした。

[0056] このようにして得られた触媒焼成物500部に対して、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が16000mPa \cdot sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース15部および粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が40mPa \cdot sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部を加え、乾式混合した。ここに温度が5℃である純水190部を25部/min. (触媒焼成物1部あたり0.05部/min.)の速度で混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混合(混練り)した後、オーガー式押出し成形機を用いて押し出し成形し、外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmの触媒成形体を得た。

[0057] 次に、得られた触媒成形体を110℃熱風乾燥機を用いて乾燥を行い、触媒成形体の乾燥品を得た。そして、この触媒成形体を510℃で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

[0058] 得られた触媒成形体の酸素以外の元素の組成(以下同じ)は、

Mo	W	Bi	Fe	Sb	Co	Zn	K
12	0.1	0.9	1.2	0.8	4.1	0.6	0.06

であった。

[0059] この触媒成形体をステンレス製反応管に充填し、プロピレン5容量%、酸素12容量

％、水蒸気10容量％および窒素73容量％の原料ガスを用い、常圧下、接触時間3.6秒、反応温度310℃で反応させた。その結果は、プロピレンの反応率99.0％、アクロレインの選択率91.1％、アクリル酸の選択率6.5％であった。

[0060] (実施例2)

実施例1において、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部の代わりに、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が35mPa・sのカードラン10部を使用した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率99.0％、アクロレインの選択率91.1％、アクリル酸の選択率6.6％であった。

[0061] (実施例3)

実施例1において、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース15部の代わりに、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が9000mPa・sであるメチルセルロース15部、および粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部の代わりに、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が60mPa・sであるカードラン10部を使用した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.9％、アクロレインの選択率90.9％、アクリル酸の選択率6.4％であった。

[0062] (実施例4)

実施例1において、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース15部の代わりに、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロースを40部、および粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部の代わりに、粘度(1％水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるカードランを20部を使用した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.8％、アクロレインの選択率90.8％、アクリル酸の選択率6.4％であった。

[0063] (実施例5)

実施例2において、2種類の有機バインダーを190部の熱水に均一分散させて得られた分散液を5℃に冷却したものを25部/min. (触媒焼成物1部あたり0.05部/min.)の速度で触媒焼成物500部に添加したものを混練りした以外は、実施例2と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.9%、アクロレインの選択率91.0%、アクリル酸の選択率6.4%であった。

[0064] (比較例1)

実施例3において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が9000mPa・sであるメチルセルロース15部および粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が60mPa・sであるカードラン10部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が60mPa・sであるカードラン25部を使用した以外は、実施例3と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.8%、アクロレインの選択率90.3%、アクリル酸の選択率6.2%であった。また、得られた触媒の強度は実施例3に比べて低下した。

[0065] (比較例2)

実施例3において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が9000mPa・sであるメチルセルロース15部および粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が60mPa・sであるカードラン10部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が9000mPa・sであるメチルセルロース25部を使用した以外は、実施例3と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.7%、アクロレインの選択率90.4%、アクリル酸の選択率6.3%であった。

[0066] (比較例3)

実施例1において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース15部および粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース25部を使用した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、プロピレンの反応率98.9%、アクロレインの選択率90.3%、アクリル酸の選択率6.1%であった。また、得られた触媒の強度は実施例1に比べて低

下した。

[0067] (比較例4)

実施例1において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース15部および粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース10部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が16000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース25部を使用した以外は、実施例1と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。成形性が非常に悪く、成形品歩留まりが著しく低下した。その反応結果は、プロピレンの反応率98.9%、アクロレインの選択率90.4%、アクリル酸の選択率6.2%であった。

[0068] (実施例6)

純水1000部に、パラモリブデン酸アンモニウム500部、パラタングステン酸アンモニウム6.2部、硝酸セシウム23.0部、三酸化アンチモン24.0部および三酸化ビスマス33.0部を加え、加熱攪拌した(A液)。別に純水1000部に、硝酸第二鉄209.8部、硝酸ニッケル75.5部、硝酸コバルト453.3部、硝酸鉛31.3部および85%リン酸2.8部を順次加え、溶解した(B液)。A液にB液を加えて水性スラリーとした後、この水性スラリーをスプレー乾燥機を用いて平均粒径60 μ mの乾燥球状粒子とした。

[0069] そしてこの乾燥球状粒子を300℃で1時間、510℃で3時間焼成を行い、触媒焼成物とした。

[0070] このようにして得られた触媒焼成物500部に対して、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が15000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース20部および粘度(1%分散液、20℃における粘度)が40mPa・sであるカードラン5部を加え、乾式混合した。ここに温度が5℃である純水190部を25部/min. (触媒焼成物1部に対して0.05部/min.)の速度で混合し、混練り機で粘土状物質になるまで混合(混練り)した後、ピストン式押出し成形機を用いて押し出し成形し、外径5mm、内径2mm、平均長さ5mmの触媒成形体を得た。

[0071] 次に、得られた触媒成形体を110℃熱風乾燥機を用いて乾燥を行い、触媒成形

体の乾燥品を得た。そしてこの触媒成形体を400℃で3時間再度焼成を行い、触媒成形体の最終焼成品を得た。

[0072] 得られた触媒成形体の最終焼成品の元素の組成は、

Mo W Bi Fe Sb Ni Co Pb P Cs
_{12 0.1 0.6 2.2 0.7 1.1 6.6 0.4 0.1 0.5}
 であった。

[0073] この触媒成形体をステンレス製反応管に充填し、イソブチレン5容量%、酸素12容量%、水蒸気10容量%および窒素73容量%の原料ガスを用い、常圧下、接触時間3.6秒、反応温度340℃で反応させた。その反応結果は、イソブチレンの反応率98.0%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率4.0%であった。

[0074] (実施例7)

実施例6において、純水を175部/min. (触媒焼成物1部に対して0.35部/min.) の速度で加えた以外は、実施例6と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。実施例6に比べやや成形性が悪く、製品歩留まりがやや低下した。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.9%、メタクロレインの選択率89.9%、メタクリル酸の選択率3.9%であった。

[0075] (実施例8)

実施例6において、純水の温度を26℃とした以外は、実施例6と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。実施例6に比べやや成形性が悪く、製品歩留まりがやや低下した。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.8%、メタクロレインの選択率89.8%、メタクリル酸の選択率3.9%であった。

[0076] (比較例5)

実施例6において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が15000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース20部および粘度(1%分散液、20℃における粘度)が40mPa・sであるカードラン5部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が40mPa・sであるカードラン25部を使用した以外は、実施例6と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.5%、メタクロレインの選択率89.5%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。また、得られた触媒の強度は実施例6に比べ低下していた。

[0077] (比較例6)

実施例6において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が15000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース20部および粘度(1%分散液、20℃における粘度)が40mPa・sであるカードラン5部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が15000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース25部を使用した以外は、実施例6と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.6%、メタクロレインの選択率89.6%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。

[0078] (比較例7)

実施例6において、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が15000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース20部の代わりに、粘度(1%水溶液、20℃における粘度)が1600mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース20部を使用した以外は、実施例6と同様に触媒成形体を製造し、反応を行った。その反応結果は、イソブチレンの反応率97.6%、メタクロレインの選択率89.7%、メタクリル酸の選択率3.5%であった。また、得られた触媒の強度は実施例6に比べ低下していた。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明の触媒の製造方法により、触媒活性、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の選択性に優れた触媒を製造することができ、本発明の触媒により、収率よく不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造することができる。

請求の範囲

- [1] プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールまたはメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化し、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸を製造する際に用いられる、少なくともモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む触媒の製造方法であって、
触媒成分を含む粒子と、有機バインダーと、液体を混練りする工程と、
得られた混練り品を押出成形する工程を含み、
前記有機バインダーが、少なくとも、粘度(20℃における1%水溶液または分散液の粘度)が5,000mPa・s以上25,000mPa・s以下の高粘度有機バインダーおよび粘度(20℃における1%水溶液または分散液の粘度)が10mPa・s以上5,000mPa・s未満の低粘度有機バインダーを含む有機バインダーであること、を特徴とする触媒の製造方法。
- [2] 加える液体の添加速度が、触媒成分を含む粒子1質量部あたり0.2質量部/min以下であることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。
- [3] 加える液体の温度が20℃以下であることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。
- [4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒の製造方法で製造した、不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸製造用の触媒。
- [5] 請求項4記載の触媒を用いた、プロピレン、イソブチレン、第三級ブチルアルコールまたはメチル第三級ブチルエーテルを分子状酸素により気相接触酸化する不飽和アルデヒドおよび不飽和カルボン酸の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J37/00, 23/888, 27/192, C07C27/14, 45/35, C07C45/37,
47/22, 51/235, 51/25, 57/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74, C07C27/14, 45/35, C07C45/37, 47/22, 51/235,
51/25, 57/05

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-282695 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 October, 2002 (02.10.02), Claim 2; Par. Nos. [0029] to [0031] & WO 02/076611 A1 & US 2004/0127746 A1	1, 3-5 2
X A	JP 03-109946 A (Degussa AG.), 09 May, 1991 (09.05.91), Claims 2, 5 to 7; example 2 & US 5082819 A & EP 0417722 A1	4, 5 1-3
X A	JP 04-004048 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 January, 1992 (08.01.92), Claims 1, 2; example 12 (Family: none)	4, 5 1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 March, 2005 (08.03.05)

Date of mailing of the international search report
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-028877 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims 2, 3; example 1 & US 5929275 A & EP 0807465 A1	4, 5 1-3
A	JP 07-016464 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 January, 1995 (20.01.95), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J37/00、23/888、27/192、C07C27/14、45/35
C07C45/37、47/22、51/235、51/25、57/05

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ B01J21/00~38/74、C07C27/14、45/35
C07C45/37、47/22、51/235、51/25、57/05

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922~1996年
日本国公開実用新案公報 1971~2005年
日本国登録実用新案公報 1994~2005年
日本国実用新案登録公報 1996~2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-282695 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 10. 02 請求項2, [0029]-[0031]段落 & WO 02/076611 A1 & US 2004/0127746 A1	1, 3-5 2
X A	JP 03-109946 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシャフト) 1991. 05. 09 請求項2, 5-7, 例2 & US 5082819 A & EP 0417722 A1	4, 5 1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
08. 03. 2005

国際調査報告の発送日 22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
安齋 美佐子

4G 3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 04-004048 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 01. 08 請求項1, 2, 実施例12 (ファミリーなし)	4, 5 1-3
X A	JP 10-028877 A (日本化薬株式会社) 1998. 02. 03 請求項2, 3, 実施例1 & US 5929275 A & EP 0807465 A1	4, 5 1-3
A	JP 07-016464 A (三菱レイヨン株式会社) 1995. 01. 20 (ファミリーなし)	1-5